

COMS ★ I'85 85-305185/49 ★ FR 2563-229-A
 Organic electrochromic material grafted on pyrrole polymer - used
 in display devices

COMMISS ENERGIE ATOMIQUE 20.04.84-FR-006902
 AS5 L03 U11 (25.10.85) C08g-73/06 C09k-09/02 C25b-03/02 G09f-
 09/30

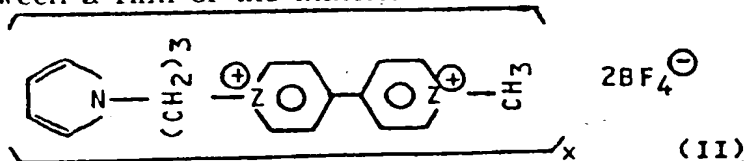
20.04.84 as 006902(950RP)

An organic electrochrome material comprises an organic
 electrochrome molecule (I) grafted on a polymer of pyrrole or of its
 deriv. Pref. (I) comprises 4,4'-bipyridinium (viologene) or
 phthalocyanine partic. lucethium diphthalocyanine or a cpd. of
 formula (II).

A film of the material is deposited on an electrode by passing an
 electric current between that electrode and a counter electrode, both
 dipped in a bath comprising pyrrole or its derivs. chemically linked
 to an organic electrochrome molecule, an electrolyte support and a
 solvent.

USE/ADVANTAGE - In display devices. Good adhesion is
 achieved between a film of the material and an electrode. (7pp
 Dwg.No.0/0)

N85-226889



© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 563 229**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 06902**

⑤1 Int Cl^a : C 09 K 9/02; G 09 F 9/30 // C 08 G 73/06; C 25 B 3/02.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 20 avril 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 43 du 25 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Gérard Bidan, Alain Deronzier et Jean-
Claude Moutet.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Matériau électrochrome organique, son procédé de fabrication et son application à l'affichage.

⑤7 Matériau électrochrome organique constitué d'au moins
une molécule organique fixée sur un polymère, ledit polymère
étant un polymère du pyrrole ou de ses dérivés.

Application du matériau à la réalisation de dispositifs d'affi-
chage de caractères.

FR 2 563 229 - A1

D

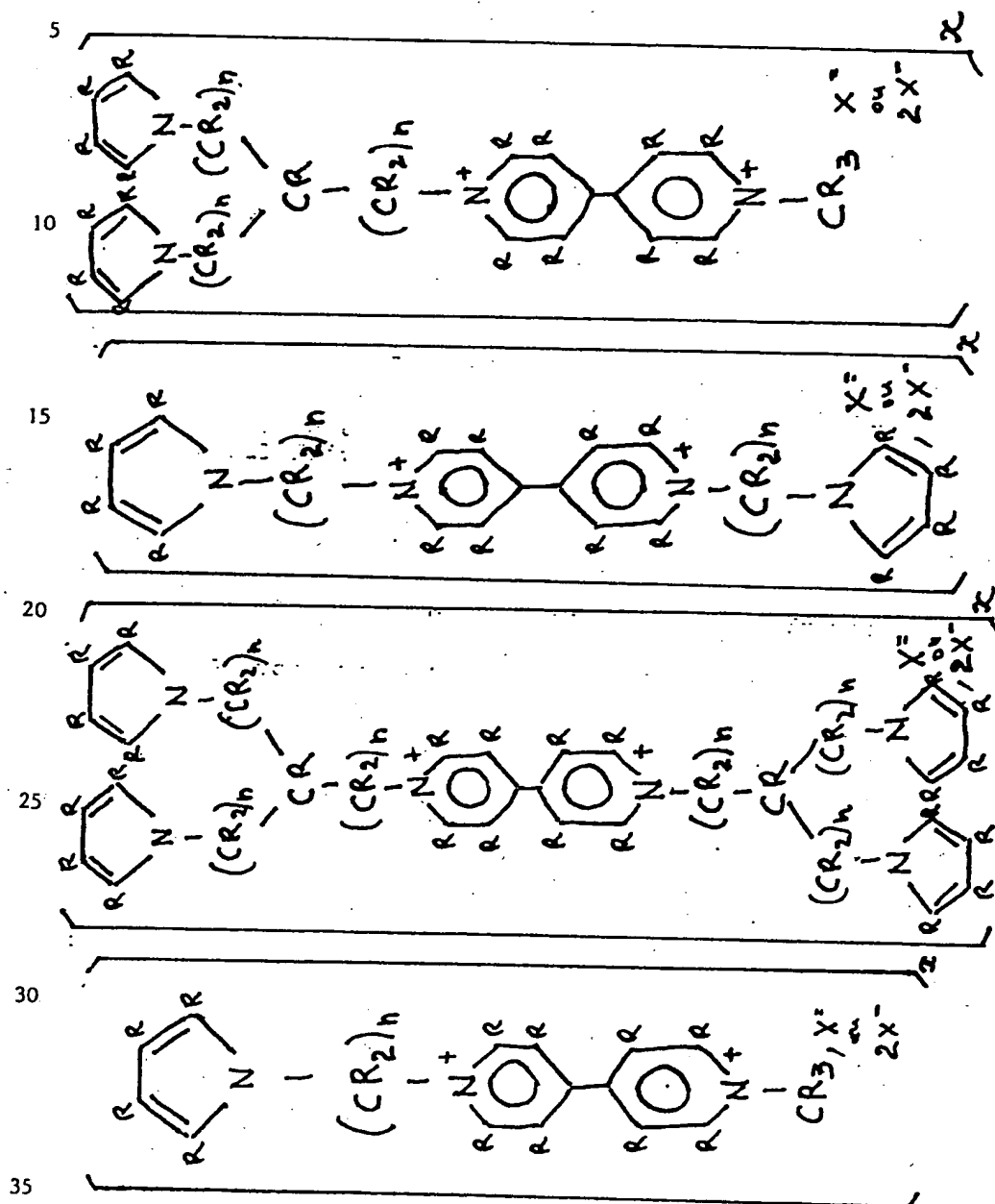
La présente invention a pour objet un matériau électrochrome organique se présentant notamment sous forme de film, son procédé de fabrication et son application à l'affichage.

On rappelle que l'électrochromisme désigne la propriété que 5 présente certains corps de se colorer ou de changer de couleur lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Ce phénomène est lié à l'apparition ou au déplacement d'une bande d'absorption dans une partie du spectre visible. Lorsque le champ électrique disparaît le corps retrouve sa transparence ou sa couleur initiale.

10 Cette propriété trouve une application particulièrement intéressante dans la réalisation de dispositifs d'affichage de caractères ou d'écrans de densité optique variable. On connaît des matériaux électrochromes constitués de molécules organiques greffées sur un polymère organique. C'est le cas par exemple du groupement viologène, qui est 15 une molécule organique électrochrome, associé à un polymère du type polysilane. Le matériau selon l'invention constitué, de façon connue, d'au moins une molécule électrochrome organique fixée sur un polymère se caractérise en ce que ladite molécule électrochrome organique est greffée sur au moins un polymère du pyrrole ou de ses dérivés. On précise que par 20 polymère du pyrrole ou de ses dérivés on entend aussi les copolymères du pyrrole et leurs dérivés. Par exemple on peut faire copolymériser un pyrrole substitué par un groupe électrochrome avec un ou plusieurs pyrroles portant différents groupes électrochromes ou ne comportant aucun groupe électrochrome. Comme le pyrrole est lui-même un composé électrochrome le 25 matériau selon l'invention présente un électrochromisme amplifié grâce à la combinaison de deux composés présentant chacun cette qualité. En outre on profite de la facilité du groupe pyrrole de polymériser électrochimiquement à la surface d'une électrode pour accrocher à celle-ci, par l'intermédiaire de ce groupe pyrrole (agissant comme une "colle"), des molécules électrochromes. De plus, du fait de leurs propriétés de conduction 30 électronique les polymères du pyrrole permettent de réaliser des films de plus grande épaisseur. Toutes les molécules électrochromes pouvant se fixer sur le pyrrole ou ses dérivés sont utilisables pour la réalisation du matériau selon l'invention, comme par exemple le viologène (bipyridinium-4,4' et ses dérivés ou des phtalocyanines électrochromiques comme la diphtalocyanine de lutécium.

A titre indicatif on peut mentionner les polymères de constitutions suivantes :

- a) Dérivés du viologène.



- 3 -

Formules dans lesquelles les radicaux R, qui peuvent être, dans une même molécule, identiques ou différents, représentent l'hydrogène, un radical alkyle, aryl, alkoxy, pyrrolique ou un autre groupe électrochrome et n un nombre quelconque.

5 Ces quatre exemples montrent qu'un ou plusieurs radicaux pyrroliques peuvent s'associer à la molécule électrochrome et que ces radicaux pyrroliques peuvent être liés à des chaînes linéaires ou ramifiées.

Ces molécules cationiques sont neutralisées, pour former les matériaux électrochromes selon l'invention, par des espèces anioniques
10 telles que BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , R-SO_3^- , SO_4^{2-} , représentées dans les formules précédentes par X^- ou 2X^- .

- b) Dérivés de la phtalocyanine.

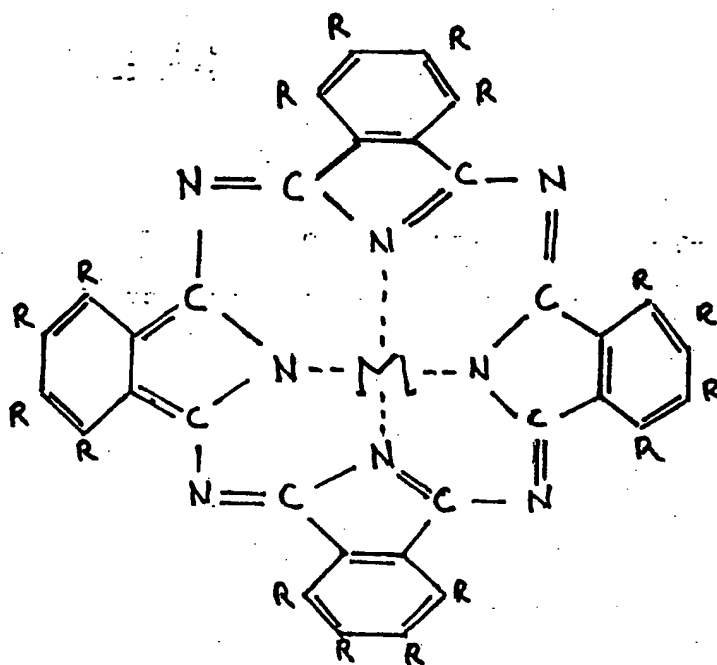
15

20

25

30

35



Molécule dans laquelle M est un métal, de préférence de transi-

tion. Les radicaux R peuvent être identiques ou différents, comme indiqué précédemment, mais un au moins comporte un groupe pyrrole. Les radicaux R peuvent bien entendu comprendre une autre molécule électrochrome. Ainsi les radicaux R peuvent être du type



La synthèse de telles phtalocyanines peut s'effectuer de manière classique en partant, par exemple d'un dérivé déterminé de phtalonitrile, de l'anhydride orthophtalique ou de la phtalimide.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de fabrication du matériau conforme à l'invention. Plus précisément ce procédé consiste à déposer un film dudit matériau sur une électrode en faisant passer un courant électrique entre cette électrode et une contre électrode plongées dans un bain constitué de pyrrole ou ses dérivés liés chimiquement à au moins une molécule organique électrochrome, d'au moins un électrolyte support et d'au moins un solvant.

Le polymère du pyrrole ou de ses dérivés est ainsi obtenu par oxydation électrochimique; le dépôt du polymère du pyrrole ou de ses dérivés et de la ou des molécules électrochromes s'effectuant simultanément puisqu'il y a liaison chimique entre l'électrochrome et le monomère du pyrrole.

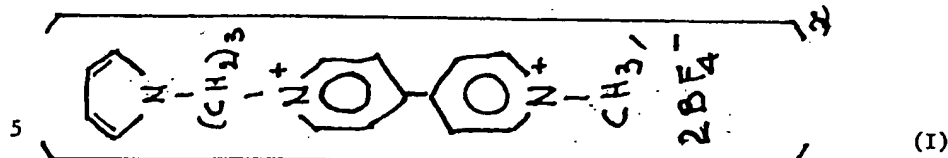
Les électrolytes supports susceptibles d'être utilisés pour la confection du bain d'électrolyse sont des sels : perchlorate, hexafluorophosphate, tétrafluoroborate, chlorure, sulfonate, sulfate d'alcalins ou d'ammoniums quaternaires.

Parmi les solvants pouvant être employés on peut citer l'acétonitrile, le méthanol, l'eau, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide.

Le procédé conforme à la présente invention permet par conséquent d'obtenir directement un film d'un matériau électrochrome qui présente une bonne adhérence sur l'électrode, cette adhérence peut être améliorée par l'utilisation de la méthode connue de prégreffage de l'électrode par un groupe pyrrole. Dans l'application particulière de l'affichage l'électrode est constituée d'une plaque de verre recouverte d'une couche conductrice transparente (oxyde d'étain par exemple).

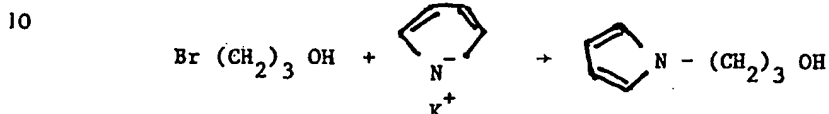
A titre purement illustratif on va maintenant décrire la préparation d'un matériau électrochrome, le polytétrafluoroborate de méthyl-1-

-(pyrrolyl-1-propyl-3)-1'-bipyridinium-4,4' de composition :



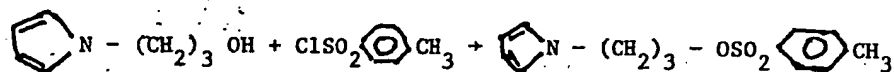
A/ - Synthèse du monomère

a) En utilisant le diméthylsulfoxyde comme solvant on fait réagir l'alcool bromopropylique sur le sel de potassium du pyrrole selon la réaction



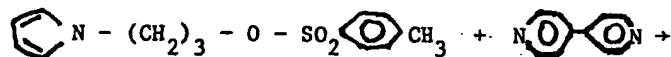
pour obtenir le pyrrolyl-1-propanol-3 avec un rendement de 70%.

b) Ce dernier composé est traité, en milieu pyridinique, par du chlorure
15 de tosylo selon la réaction



pour obtenir le pyrrolyl-1-propane-tosylate avec un rendement de 70%.

c) Ce dernier composé est traité par un excès de bipyridine en solution
20 dans le benzène pour conduire à un sel, le paratoluène sulfonate de
(pyrrolyl-1-propyl-3) bipyridinium-4,4' qui précipite

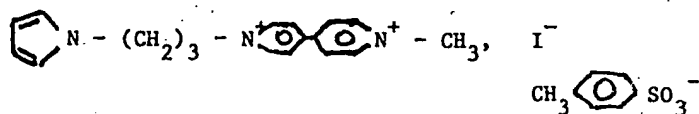


25



Le rendement de cette réaction est de 60%.

On introduit ensuite un radical méthyle dans ce composé en lui ajoutant de
l'iodure de méthyle. La réaction conduit à un sel mixte (iodure et parato-
30 luène sulfonate de méthyl-1-{pyrrolyl-1-propyl-3}-1'-bipyridinium-4,4' ré-
pondant à la formule



35

d) Enfin on remplace les anions I^- ET $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ par des anions BF_4^-

par passage sur une résine échangeuse d'ions afin d'obtenir le monomère qui servira à préparer le polymère (I). Le rendement d'échange sur résine est ici de 100%.

. B/ - Synthèse du polymère (composé I)

5 On dissout le monomère obtenu dans l'étape précédente dans de l'acétonitrile à une concentration de 10^{-3} mole par litre. Cette solution est additionnée ensuite d'un électrolyte support qui, dans cet exemple, est le tétrafluoroborate de tétraéthyl ammonium, à une concentration de 0,1 mole par litre. On effectue alors la polymérisation électrochimique
10 sous une tension de + 0,9 volt par rapport à une électrode de référence d'argent.

Après dix minutes environ d'électrolyse à la température ambiante, avec un courant de l'ordre de 0,2 à 1 mA/cm² on obtient, sur une électrode en verre conducteur, un film transparent du matériau électro-
15 chrome (I) de couleur jaune, d'épaisseur sensiblement égale à 1 µm. Cette polymérisation s'effectue avec un rendement de l'ordre de 80% à 100%.

Sous une tension comprise entre - 0,5 et - 0,9 V le polymère passe du jaune au bleu, et reprend sa couleur initiale lorsque la tension revient à des valeurs positives.

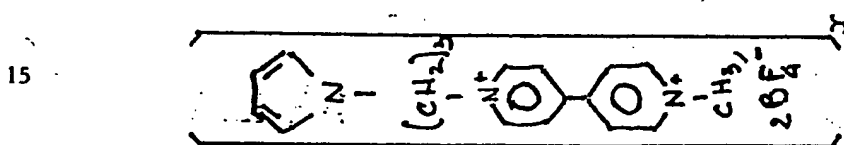
REVENDEICATIONS

1. Matériau électrochrome organique constitué d'au moins une molécule électrochrome organique fixée sur un polymère caractérisé en ce que ladite molécule électrochrome organique est greffée sur au moins un polymère du pyrrole ou de ses dérivés.

5 2. Matériau électrochrome organique selon la revendication 1 caractérisé en ce que la molécule électrochrome organique est constituée de bipyridinium-4,4' (viologène) ou de phthalocyanine.

3. Matériau organique électrochrome selon la revendication 2 caractérisé en ce que la molécule électrochrome organique est la diphtalocyanine de lutécium.

4. Matériau électrochrome organique selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il répond à la formule suivante



5. Procédé de fabrication du matériau électrochrome selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il consiste à déposer un film dudit matériau sur une électrode en faisant passer un courant électrique entre cette électrode et une contre électrode plongées dans un bain constitué de pyrrole ou ses dérivés liés chimiquement à au moins une molécule organique électrochrome, d'au moins un électrolyte support et d'au moins un solvant.

25 6. Procédé de fabrication du matériau électrochrome selon la revendication 5 caractérisé en ce que les électrolytes supports sont des sels d'alcalins ou d'ammoniums quaternaires choisis dans le groupe des perchlorates, des hexafluorophosphates, des tétrafluoroborates, des chlorures, des sulfonates ou des sulfates.

30 7. Procédé de préparation du matériau électrochrome selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6 caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le groupe acétonitrile, méthanol, eau, diméthylsulfoxyde ou diméthylformamide.

35 8. Application du matériau électrochrome selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 à la réalisation de dispositifs d'affichage de caractères.